

公開特許公報

昭53—51206

Int. Cl.² 識別記号 日本分類 庁内整理番号 公開 昭和53年(1978)5月10日
C 10 M 1/38 18 E 21 7011—46 発明の数 2
C 10 M 3/32 54 B 101 6865—46 審査請求 未請求
(全 8 頁)

潤滑剤組成物

特 願 昭51—126239

出 願 昭51(1976)10月22日

発 明 者 上松豊翁

日立市幸町3丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

同 小松崎茂樹

日立市幸町3丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

同 友部友綱

日立市幸町3丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

発 明 者 月岡淑郎

日立市幸町3丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

同

伊藤廉

日立市幸町3丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

出 願 人

丸善石油株式会社

大阪市南区長堀橋筋一丁目3番

地

同

株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内一丁目5

番1号

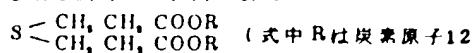
代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 潤滑剤組成物

特許請求の範囲

1. エステル油および鉱油のうちの少くとも1種から成る潤滑油に、(A)一般式



～18個を有するアルキル基に表わされるノアルキル-3, 3'-チオンプロピオネートと、(B)2

、2、4-トリメチル-1、2-ジヒドロキノリンの重合体およびN、N'-ジ(2-ナフチル)-P-フェニレンジアミンの少くとも1種を含む

有させて成ることを特徴とする潤滑剤組成物。

2. (A)ノアルキル-3、3'-チオンプロピオネートと、(B)2、2、4-トリメチル-1、2-ジヒドロキノリンの重合体およびN、N'-ジ(2-ナフチル)-P-フェニレンジアミンのうちの少くとも1種とを、重量比60:40～5:95の範囲で含有する特許請求の範囲第1項記載の潤滑剤組成物。

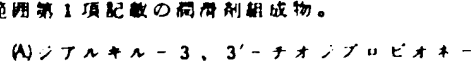
3. (A)ノアルキル-3、3'-チオンプロピオネート

と、(B)2、2、4-トリメチル-1、2-ジヒドロキノリンの重合体とN、N'-ジ(2-ナフチル)-P-フェニレンジアミンのうちの少くとも1種との重量和が、潤滑油100重量部に対し0.2～5重量部の範囲にある特許請求の範囲第1項記載の潤滑剤組成物。

4. (A)ノアルキル-3、3'-チオンプロピオネートがノドデシル-3、3'-チオンプロピオネートである特許請求の範囲第1項記載の潤滑剤組成物。

5. (A)ノアルキル-3、3'-チオンプロピオネートがノオクタデシル-3、3'-チオンプロピオネートである特許請求の範囲第1項記載の潤滑剤組成物。

6. エステル油および鉱油のうちの少くとも1種を基油とする潤滑剤組成物に、一般式



～18個を有するアルキル基を意味する)で表わされる(A)ノアルキル-3、3'-チオンプロピオネートと、(B)2、2、4-トリメチル-1、

2-ノヒドロキノリンの重合体およびN、N'-ジ(2-ナフチル)-P-フェニレンジアミンのうちの少なくとも1種を含有させて成ることを特徴とする潤滑剤組成物。

7. (A)ジアルキル-3、3'-チオジプロピオネートと、(B)2、2、4-トリメチル-1、2-ジヒドロキノリンの重合体およびN、N'-ジ(2-ナフチル)-P-フェニレンジアミンのうちの少なくとも1種とを、重量比60:40~5:95の範囲で含有する特許請求の範囲第6項記載の潤滑剤組成物。

8. (A)ジアルキル-3、3'-チオジプロピオネートと、(B)2、2、4-トリメチル-1、2-ジヒドロキノリンの重合体とN、N'-ジ(2-ナフチル)-P-フェニレンジアミンのうちの少なくとも1種との重量和が、基油100重量部に對し0.2~5重量部の範囲にある特許請求の範囲第6項記載の潤滑剤組成物。

9. (A)ジアルキル-3、3'-チオジプロピオネートがジドデシル-3、3'-チオジプロピオネート

である特許請求の範囲第6項記載の潤滑剤組成物。

10. (A)ジアルキル-3、3'-チオジプロピオネートがジオクタデシル-3、3'-チオジプロピオネートである特許請求の範囲第6項記載の潤滑剤組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、エステル油または鉱油またはこれらの混合物を基材とし、改善された熱酸化安定性を有する潤滑剤組成物に関する。

各種機械類、電動機等の大容量、高性能化と共に潤滑剤に対する耐熱性の要望がますます強まっている。例えば、高速、高荷重条件に使用されるころがり軸受用潤滑グリース(以下、グリースと記す。)においては、グリースの使用温度の上昇と共にグリースの交換期間の長い、いわゆる長寿命グリースが要求されている。このため以前からグリースの熱安定性や潤滑性能を高めるため酸化防止剤を配合したグリースが市販されているが、高温でのグリースの耐熱酸化劣化あるいは潤滑所

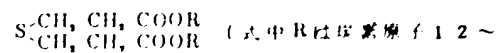
命の点で必ずしも十分満足できるものがなかつた。グリースが酸化劣化すると腐蝕、せん断安定性、ちよう度、増ちよう剤網目構造から分離する基油の量などの性状が大きく変わり軸受からグリースが漏洩すると同時に、寿命が極端に低下する。これらの性状変化は使用される酸化防止剤の性能に大きく影響される。また潤滑油においては酸化劣化によつて粘度の増加、あるいは有機酸等の生成による金属材料の腐食、スラッジの生成による潤滑性能の低下などが起る。エステル油を基油とする潤滑剤の熱安定性を改良するための酸化防止剤について、既に本発明者は特許第51-

128385号として特許している。しかしこの酸化防止剤は熱によつて変色しやすいため、これをグリースに適用した場合該グリースは使用中、早期に黒色化し、グリースの交換時期をその変色現象から判定することが容易ではなくなる。さらにグリースにおいては、基油の熱安定性は向上するが、増ちよう剤構造の分離現象が著しくなり腐蝕の低下やちよう度および潤滑性能の増加

を来し、軸受から基油またはグリースが漏洩し潤滑剤を汚染するという欠点のあることがわかつた。

本発明の目的は、これらの欠点を改良し、一層改善された熱酸化安定性を有する潤滑剤組成物を提供することである。その要旨は、エステル油および鉱油のうちの少なくとも1種から成る潤滑油に、

(A)一般式



で表わされるジアルキル-3、3'-チオジプロピオネートと、(B)2、2、4-トリメチル-1、2-ジヒドロキノリンの重合体およびN、N'-ジ(2-ナフチル)-P-フェニレンジアミンのうちの少なくとも1種とを含有させて成ることを要する。またエステル油および鉱油のうちの少なくとも1種を基油とする潤滑グリースに、(A)前記ジアルキル-3、3'-チオジプロピオネートと、(B)2、2、4-トリメチル-1、2-ジヒドロキノリンの重合体およびN、N'-ジ(2-ナフチル)-P-フェニレンジアミンのうちの少なくとも1種とを含有させて成

ることである。

本発明において用いられるエステル油としては、例えばアジピン酸、ステリン酸、アゼライン酸、セバチン酸などの脂肪族ジカルボン酸成分と炭素数3以上の1価のアルコールもしくはフェノール成分とからなるエステルがある。具体的にはジ(3-メチルブチル)アジレート、ジ(2-エチルヘキシル)アジレート、ジ(1-エチルプロピル)アゼレート、ジ(2-ブトキシエチル)アゼレート、ジ(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジ(2-メチルフェニル)アゼレート、ジイソプロピルセバケート、ジ(3-メチルブチル)セバケート、ジイソオクチルセバケート、ジ(2-エチルヘキシル)セバケートなどである。また例えばネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリノール、ジペンタエリトリノールなどの多価アルコール成分と、カプロン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、ペラルゴン酸、カズリン酸、ノクリン酸などのような長鎖脂肪族モノ

カルボン酸成分とからなるエステル油が使用できる。上記のエステル油は単独または2種以上混合して使用できる。

また本発明においては、潤滑油として公知の鉱油が使用できる。さらに前記エステル油と鉱油との混合物、あるいはポリオレフィン油、アルキルベンゼン、ジアリールアルカンなどの炭化水素油を一部混合したエステル油、鉱油もしくはエステル油と鉱油との混合物も使用できる。

本発明において、油の熱酸化安定性向上のための添加剤の成分として下記の化合物が使用される。その第1は、一般式 $S \begin{matrix} \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{COOR} \\ | & | & | \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{COOR} \end{matrix}$ (式中Rは炭素原子12~18個を有するアルキル基を表わす)で示されるジアルキル-3, 3'-チオジプロピオネートであり、具体例としてはジデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジテトラデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジヘキサデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジオクタデシル-3, 3'-チオジプロピオネートなどがある。第2の成分としては、ケトンとアミンの錯合

によって得られるところの2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジ(トリオキソリン)の重合体および(または)N, N'-ジ(2-ナフチル)-P-フェニレンジアミンが挙げられる。

上記各成分は、ジアルキル-3, 3'-チオジプロピオネート6.0~5重量部に対し、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジ(トリオキソリン)重合体およびN, N'-ジ(2-ナフチル)-P-フェニレンジアミンのいずれも1種を4.0~9.5重量部の比率範囲で使用される。

本発明においては、前記のような組成の熱酸化安定剤が、潤滑油もしくはクリース基油に該油1.0.0重量部に対し、0.2~5重量部の範囲に含まれることが望ましい。添加量0.2重量部以上のときは、潤滑油の熱酸化安定性の改善は得られるが、また添加量が5重量部を越えると潤滑剤組成物の劣化に伴う着色が顕著になるとともに、酸化安定剤も低減し効果は得られない。

次に本発明による本発明を説明する。なお本発明の効果を明確にするため、同様の用途に従来

使用されてきたN-フェニル-N'-ナフチルアミンを含有する潤滑剤組成物を比較例として示す。

表中、粘度係とは、JIS K 2283に準じ37.8℃にて測った動粘度の、熱酸化試験による増加率を意味する。

全酸価(mgKOH/g)はJIS K 2501に準じて測つた。表に熱酸化試験の値を示す。(初期値は0.05以上である)

試験1の酸化安定性試験はJIS K 2569に準じた。

試験2の腐蝕はJIS K 2561に準じており、酸化安定性試験後の腐蝕および、試験後腐蝕と試験前腐蝕との差(かつその割合)を表に記す。

【実施例】

潤滑油としてトリオキソヘキサリン・トリカプリレート、ジブチリン・鉱油、およびそれらを1:1(重量)に混合した油を選び、それらのそれぞれに、ジデシル-3, 3'-チオジプロピオネート(信友化学社製「トイザン」TP1)(A)と2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジ(トリオキソ

第 3 表

基油の種類	測定項目	添加剤の添加量 (重量%)				
		A~C混合物 (混合比5:95)				
		0.2	1.0	2.0	4.0	6.0
トリメチロールプロパン・トリカブレート	粘度	86	7.0	7.0	7.1	7.7
	全酸価	0.39	0.31	0.30	0.33	0.36
	高圧	177 (-135)	181 (-95)	180 (-105)	181 (-95)	180 (-105)
	低圧	4.78	4.42	4.21	4.18	4.10
鉱油	粘度	100	7.6	7.4	7.6	7.9
	全酸価	0.37	0.37	0.31	0.37	0.41
	高圧	174 (-165)	177 (-135)	178 (-125)	178 (-125)	179 (-115)
	低圧	4.76	4.53	4.50	4.51	4.09
トリメチロールプロパン・トリカブレート (1:1重量)	粘度	88	83	71	70	79
	全酸価	0.30	0.27	0.26	0.25	0.30
	高圧	174 (-165)	176 (-145)	178 (-125)	178 (-125)	176 (-145)
	低圧	4.88	4.51	4.50	4.51	4.39

粘度()内: 低下度%

第 3 表

基油の種類	測定項目	添加剤の添加量 (重量%)				
		A~B~C混合物 (混合比10:45:45)				
		0.2	1.0	2.0	4.0	6.0
トリメチロールプロパン・トリカブレート	粘度	72	7.0	6.8	6.9	7.3
	全酸価	0.38	0.28	0.28	0.27	0.31
	高圧	175 (-115)	183 (-75)	184 (-65)	183 (-75)	183 (-75)
	低圧	3.51	3.17	3.46	3.38	3.30
鉱油	粘度	7.8	6.9	6.6	6.7	7.2
	全酸価	0.31	0.28	0.27	0.31	0.36
	高圧	180 (-105)	184 (-65)	184 (-65)	185 (-55)	185 (-55)
	低圧	3.72	3.27	3.50	3.28	3.27
トリメチロールプロパン・トリカブレート ~ 鉱油 (1:1重量)	粘度	80	72	6.8	6.8	7.0
	全酸価	0.30	0.22	0.24	0.23	0.30
	高圧	180 (-105)	184 (-65)	184 (-65)	185 (-55)	186 (-45)
	低圧	3.58	3.25	3.20	3.10	3.12

高圧()内: 低下度%

第3表から、前記添加剤が0.2~6重量%の範囲内では、基油の粘度増加と全酸価、またクリーズの酸価低下、高圧時では小さく、熱酸化安定性の良好なことが分る。たゞ添加量が4重量%を越すと、前記試験時に着色が目立つてくるので、着色度によってクリーズ交換の時期を判定する。これは添加量は5%を越えないことが望ましい。

試験例4

試験例3で調整した添加剤1重量%のクリーズを軸受No. 320 CM (内径100mm) に250gを充て、軸受温度150℃、回転数3000rpm、ポンプ圧力1.660kgの状態で回転し、運転時間の経過による劣化、基油の全酸価を測定した結果を第4表に示した。

なお、比較のため第5表にA~C混合物・B~C混合物・A~B~C混合物1重量%添加したクリーズの場合の結果を示す。

第 4 表

運転時間 (h)	A~B混合物 (混合比5:95)					A~C混合物 (混合比5:95)				
	100	300	400	100	300	400	100	300	400	400
	180 (-105)	173 (-175)	168 (-225)	179 (-115)	175 (-155)	165 (-255)	180 (-105)	174 (-165)	174 (-165)	163 (-275)
粘度	0.20	0.31	0.40	0.21	0.30	0.42	0.20	0.29	0.29	0.43
	180 (-105)	174 (-165)	165 (-255)	180 (-105)	174 (-165)	163 (-275)	0.20	0.28	0.28	0.46
全酸価	0.20	0.30	0.45	0.20	0.29	0.43	0.20	0.28	0.28	0.46
	180 (-105)	174 (-165)	165 (-255)	180 (-105)	174 (-165)	163 (-275)	0.20	0.28	0.28	0.46
高圧	180 (-105)	174 (-165)	165 (-255)	180 (-105)	174 (-165)	163 (-275)	180 (-105)	174 (-165)	173 (-175)	162 (-285)
	180 (-105)	174 (-165)	165 (-255)	180 (-105)	174 (-165)	163 (-275)	180 (-105)	174 (-165)	173 (-175)	162 (-285)
低圧	0.20	0.28	0.43	0.20	0.30	0.46	0.20	0.28	0.28	0.46
	0.20	0.28	0.43	0.20	0.30	0.46	0.20	0.28	0.28	0.46

高圧()内: 低下度%

第 4 表

グリースの性状	グリースの添加剤			
	A～B～C混合物(混 合比 10:45:45)			
	100	300	400	
運転時間(h)				
性状				
グリースの基油	183 (-7.5)	178 (-12.5)	172.0 (-18.5)	
トリメチロール ペン・トリカブ リレート	全酸価	0.19	0.27	0.32
鉱油	満点℃	182.0 (-8.5)	179.0 (-11.5)	173.5 (-17.0)
	全酸価	0.20	0.22	0.28
トリメチロール ペン・トリカブ リレート～鉱油(1: 1重量)	満点℃	183.5 (-7.0)	180.0 (-10.5)	175.0 (-15.5)
	全酸価	0.15	0.23	0.29

満点()内: 低下度(℃)

第 5 表

グリースの性状	添加剤			
	N-ノエニル-α-ナフチルアミン			
	50	100	200	300
運転時間(h)				
性状				
グリースの基油	187 (-9.0)	177.5 (-18.5)	165 (-31.0)	160 (-35.5)
トリメチロール ペン・トリカブ リレート	全酸価	0.20	0.40	0.68
鉱油	満点℃	185 (-11.0)	173.5 (-22.5)	158 (-38.0)
	全酸価	0.21	0.44	0.72
トリメチロール ペン・トリカブ リレート～鉱油(1: 1重量)	満点℃	186 (-10.0)	175 (-21.0)	160.5 (-35.5)
	全酸価	0.19	0.41	0.77

満点()内: 低下度(℃)

第 4 表のグリースはいずれも第 5 表のグリースに比較し、軸受の運転時間の経過にともなう満点の低下、基油の全酸価が少なく、安定性に優れていることが明らかである。

実施例 5

第 6 表に示す基油を使用し、実施例 2 と同様の方法によつて、トデニル-3、3'-ナフチルアミン・ジオレート(1)、2、2、4-トリメチル-1、2-ジエチル・ペン・トリカブ・リレート(2)の混合物(1)および N、N'-ノエニル-α-ナフチルアミン(2)の混合物(2)を 5:90:5、20:60:40、60:20:20 の重量比で含む混合物をそれぞれ基油重量の 1% 含有するグリースを調製した。これらのグリースについて、磨耗安定性試験(150℃、100 時間)を行つたときの、磨耗量(μm)は第 6 表に示す通りであつた。磨耗安定性の向上が認められる。

第 6 表

グリースの性状	添加剤			
	A～B～C混合物			
	100	5:90:5	20:60:40	60:20:20
運転時間(h)				
性状				
グリースの基油	644	351	315	340
トリメチロール ペン・トリカブ リレート	640	345	320	325
鉱油	678	350	322	335
	630	340	310	330
トリメチロール ペン・トリカブ リレート～鉱油(1: 1重量)	610	340	320	332

実施例 6

第 7 表に示すような各種の基油を使用し、実施例 2 と同様の方法によつて、シオクタデシル-3、3'-チオジプロピオネート（住友化学社製スミライザー-TPS）(A)、2、2、4-トリメチル-1、2-ジヒドロキノリンの重合体(B)および N、N'-ジ（2-ナフチル）-P-フェニレンジアミン(C)を 5:90:5、20:60:40、60:20:20 の重量比で含む混合物を、それぞれ基油重量の 1% 含有するグリースを調整した。それらのグリースについて、酸化安定度試験（150℃、100 時間）を行つたときの酸価圧低下は、第 7 表に示す通りであつた。この場合にも酸化安定度は良好である。

第 7 表

添加剤の配合比（重量）	低下酸価圧（mg/dl）			
	N-フェニル-N'-ナフチルジアミン	A ~ B ~ C 混合物		
基油		5:90:5	20:60:40	60:20:20
グリースの基油	100			
シ（2-エチルヘキシル）セバケート	64.4	35.4	32.0	35.2
トリナフチルプロピニ・トリカプリレート	66.5	35.8	31.5	34.0
ベンタエリトリノ・チトラカプリレート	64.0	34.0	32.6	33.0
鉱油	67.8	36.2	32.6	34.4
シ（2-エチルヘキシル）セバケート 〜 鉱油（1:1 重量）	63.0	34.8	31.5	33.8
トリナフチルプロピニ・トリカプリレート 〜 鉱油（1:1 重量）	67.4	35.0	32.4	33.2
ベンタエリトリノ・チトラカプリレート 〜 鉱油（1:1 重量）	61.0	35.2	32.4	34.5